

⑤1

Int. Cl.:

C 09 b, 29/00

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.: 22 a, 29/00

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

Offenlegungsschrift 2023 295

Aktenzeichen: P 20 23 295.5

Anmeldetag: 13. Mai 1970

Offenlegungstag: 25. November 1971

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: —

⑰

Land: —

⑱

Aktenzeichen: —

⑲

Bezeichnung: Wasserunlösliche Azofarbstoffe

⑳

Zusatz zu: —

㉑

Ausscheidung aus: —

㉒

Anmelder: Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

㉓

Als Erfinder benannt. Lamm, Gunther, Dr.; Dehnert, Johannes, Dr.; 6700 Ludwigshafen

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

BEST AVAILABLE COPY

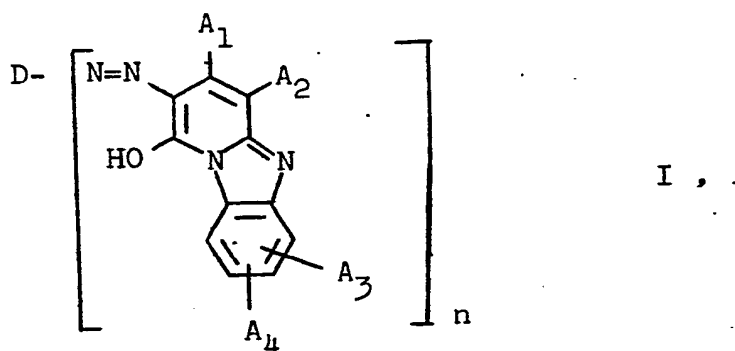
DT 2023 295

Unser Zeichen: O.Z. 26 737 Bg/ah

6700 Ludwigshafen, 11.5.1970

Wasserunlösliche Azofarbstoffe

Die Erfindung betrifft sulfonsäuregruppenfreie Azofarbstoffe der allgemeinen Formel I



in der

n die Zahl 1 oder 2,

D den Rest einer aromatischen oder heteroaromatischen Diazo- oder Tetrazokomponente,

A₁ eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen, eine Phenyl-, Toly-, Methoxyphenyl-, Chlorphenyl-, Bromphenyl- oder Nitrophenylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Carbalkoxygruppe mit insgesamt 2 bis 9 C-Atomen,

A₂ eine Cyan-, Carbonamid- oder gegebenenfalls substituierte Carbalkoxygruppe mit insgesamt 2 bis 9 C-Atomen,

A₃ ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 5 C-Atomen und

A₄ ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Sulfonamidgruppe bedeuten.

Carbalkoxygruppen für A₁ und A₂, die gleich oder verschieden sein können, haben im Alkoxyrest 1 bis 8 C-Atome. Als Beispiele seien genannt:

221/70

-2-

109848/1636

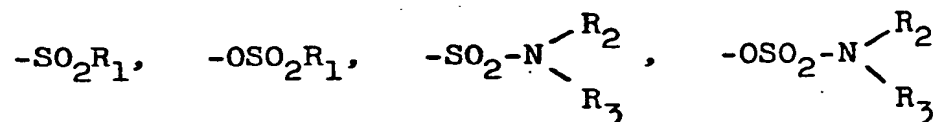
Carbomethoxy, Carbopropoxy, Carbohexoxy, Carbo-(γ -äthoxy)-propoxy, Carbo-(β -phenoxy)-äthoxy und vorzugsweise Carboäthoxy, Carbobutoxy, Carbo-(β -methoxy)-äthoxy, Carbo-(β -äthoxy)-äthoxy oder Carbo-(γ -methoxy)-propoxy.

Als N-mono- oder -disubstituierte Sulfonamidreste für A_4 kommen z.B. in Betracht:

N-Methylsulfonamid, N-Äthylsulfonamid, N-Butylsulfonamid, N-Cyclohexylsulfonamid, N-(β -Äthylhexyl)-sulfonamid, N-(β -Methoxyäthyl)-sulfonamid, N.N-Dimethylsulfonamid, N.N-Diäthylsulfonamid, N.N-Dipropylsulfonamid, Pyrrolidid oder Morpholid.

Alkylgruppen für A_1 , A_3 und A_4 sind beispielsweise Methyl, Äthyl, n- oder i-Propyl, n- oder i-Butyl oder Amyl.

Diazo- oder Tetrazokomponenten sind diazotierbare, aromatische oder heterocyclische Amine mit 1 oder zwei diazotierbaren NH_2 -Gruppen. Als Substituenten kommen beispielsweise Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyan, Methyl, Äthyl, Methoxy, Äthoxy, Phenoxy, Trifluormethyl, Acetylmino, Acetyl, Benzoyl, Methylsulfonyl, Äthylsulfonyl, Arylazo, Carboxy, Carbalkoxy, Carbophenoxy, Carbamoyl, N-mono- oder disubstituiertes Carbamoyl, sowie die Reste der Formeln



in Betracht, wobei R_1 eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Phenyl- oder Tolygruppe und R_2 und R_3 Wasserstoffatome oder Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen oder einer der Reste R_2 oder R_3 eine Arylgruppe bedeuten.

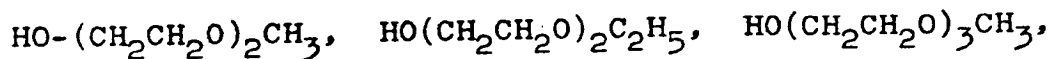
Die Reste R_2 und R_3 können zusammen mit dem Stickstoff gegebenenfalls unter Einfluß eines weiteren Heteroatoms einen Ring bilden, z.B. einen Pyrrolidin-, Piperidin- oder Morpholinring.

Carbalkoxyreste als Substituenten für die Komponenten D enthalten beispielsweise folgende Alkoholkomponenten:

Methanol, Äthanol, Propanol, Butanol, iso-Butanol, Hexanol, Äthyl-

2023295

hexanol, Cyclohexanol, Benzylalkohol, Phenol, β -Hydroxyäthanol, β -Methoxyäthanol, β -Äthoxyäthanol oder β -Butoxyäthanol oder die Verbindungen der Formeln:



$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$, sowie die Verbindungen β -Hydroxypropanol, γ -Hydroxypropanol, δ -Hydroxybutanol oder ω -Hydroxyhexanol.

Als N-mono- oder disubstituierte Carbamoylreste sind z.B. zu nennen:

N-Methylcarbonamid, N-Äthylcarbonamid, N-Butylcarbonamid, N-Cyclohexylcarbonamid, N(β -Äthylhexyl)-carbonamid, N- β -Hydroxyäthylcarbonamid, N- β -Methoxyäthylcarbonamid, N- β - oder N- γ -Hydroxypropylcarbonamid, N,N-Dimethylcarbonamid, N,N-Diäthylcarbonamid, N,N-Dipropylcarbonamid, N-Methyl-N- β -hydroxyäthylcarbonamid, N- γ -Methoxy- oder Äthoxypropylcarbonamid, Pyrrolidid oder Morpholid.

Im einzelnen seien beispielsweise folgende Benzolderivate als Diazokomponenten genannt:

Anilin, o-, m- oder p-Toluidin, o-, m- oder p-Nitranilin, o-, m- oder p-Cyananilin, 4-Methylsulfonylanilin, o-, m- oder p-Chloranilin, 3,4-Dichloranilin, 2,5-Dichloranilin, 2,4,5-Trichloranilin, 2-Chlor-4-nitranilin, 4-Chlor-2-Nitranilin, 2-Cyan-4-nitranilin, 3-Nitro-4-aminotoluidin, 1-Amino-2-nitrobenzol-4-methylsulfon, 1-Amino-4-nitrobenzol-2-methylsulfon, 1-Amino-4-nitrobenzol-2-äthylsulfon, 2-, 3- oder 4-Methoxyanilin, N-Acetyl-p-phenylen-diamin, N-Benzolsulfonyl-m-phenylen-diamin, 4-Aminodiphenylharnstoff, 4-Aminoacetophenon, 4-Aminobenzophenon, 2-Aminobenzophenon, 4-Methylsulfonylanilin, 2-Aminodiphenylsulfon, 4-Aminoazobenzol, 3-Methoxy-4-amino-6-methylazobenzol, 3,6-Dimethoxy-4-aminoazobenzol, 2-, 3- oder 4-Aminobenzoessäure, 2-, 3- oder 4-Aminobenzoessäuremethylester, -äthylester, -propylester, -butylester, -isobutylester, - β -äthylhexylester, -cyclohexylester, -benzylester, -phenylester, - β -methoxyäthylester, - β -äthoxyäthylester, - β -butoxyäthylester, -methyldiglykolester, -äthyldiglykolester, -methyltriglykolester, -äthyltriglykolester, - β -hydroxyäthylester, - β -acetoxyäthylester, - β -(β' -hydroxyäthoxy)-äthylester, - β -hydroxypropyl-

109848/1636

ester, - γ -hydroxypropylester, - δ -hydroxybutylester, ω -hydroxyhexylester, 4-Nitroanthranilsäure, 4-Nitroanthranilsäure-methylester, -iso-butylester, -methyldiglykolester, 3- oder 4-Aminophthalsäure-, 5-Aminoisophthalsäure- oder Aminoterephthalsäure-di-methylester, -di-äthylester, -di-propylester, -di-butylester, -di-methyldiglykolester, -di-äthyldiglykolester oder -di-benzylester.

Weiterhin sind zu nennen:

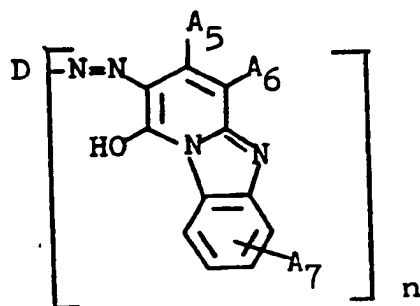
3- oder 4-Aminobenzoesäure-amid, -methylamid, -n-butylamid, -propylamid, -iso-butylamid, -cyclohexylamid, -methoxypropylamid, -äthoxypropylamid, - β -hydroxyäthylamid, -anilid, 2-, 3- oder 4-Aminobenzoesäure-dimethylamid, -diäthylamid, -di-n-propylamid, -pyrrolidid, -morpholid, -N-methyl-N- β -hydroxyäthylamid, 5-Aminoisophthalsäurediamid, -dimethylamid, -dimethoxypropylamid, -di-n-butylamid, 5-Aminoisophthalsäure- oder Aminoterephthalsäure-bis-di-methylamid, -bis-diäthylamid, 3- oder 4-Aminophthalsäure-imid, - β -hydroxyäthylimid, - β -hydroxypropylimid, - γ -hydroxypropylimid, -methylimid, -äthylimid, -propylimid, -n-butylimid, - γ -methoxypropylimid, - β -phenyläthylimid, -(2'-äthyl)-hexylimid, -phenylimid, -4'-chlorphenylimid, 3- oder 4-Aminobenzol-sulfonsäure-amid, -methylamid, -äthylamid, propylamid, n-butylamid, -isobutylamid, -cyclohexylamid, - γ -methoxypropylamid, - β -hydroxyäthylamid, -anilid, -tolylamid, 2-, 3- oder 4-Aminobenzol-sulfonsäure-dimethylamid, -diäthylamid, -di-propylamid, -pyrrolidid, -morpholid, -N-methylanilid, Methylsulfonsäure-2'-, -3'- oder -4'-aminophenylester, Butylsulfonsäure-2', -3'- oder -4'-aminophenylester, Benzolsulfonsäure-2'-, -3'- oder -4'-aminophenylester, 4-Methylbenzolsulfonsäure-2'-, -3'- oder -4'-aminophenylester, 4-Chlorbenzolsulfonsäure-2'-, -3'- oder -4'-aminophenylester, Dimethylaminosulfonsäure-2'-, -3'- oder -4'-aminophenylester, Di-n-butylaminosulfonsäure-2'-, -3'- oder -4'-aminophenylester, Morpholin-N-sulfonsäure-3'-aminophenylester, N-Methylanilin-N-sulfonsäure-3'-aminophenylester.

Weiter sind als Diazo- und Tetrazokomponenten zu nennen:

2-Amino-5-nitrothiazol, 2-Aminothiazol, 2-Amino-5-phenyl-thiadiazol,

3-Amino-5-chlor-indazol, 3-Aminoindazol, 2-Aminobenzthiazol, 2-Amino-6-methoxy-benzthiazol, 2-Amino-6-äthoxy-benzthiazol, 2-Amino-6-carbäthoxy-benzthiazol, 6-Methyl-2-(4'-aminophenyl)-benzthiazol, 2-(4'-Amino-3'-methyl-phenyl)-4.6-Dimethyl-benzthiazol, 3- oder 4-Aminophthalsäure-p-tolylimid, 4-Aminodiphenyl, 4.4'-Diamino-3.3'-dimethoxy-diphenyl, 4.4'-Diamino-diphenylmethan, 4.4'-Diamino-2.2'-dichlor-diphenyl, 4.4'-Diamino-3.3'-dichlor-diphenyl, 4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenyl, 4.4'-Diaminostilben, 4.4'-Diamino-2.2'-dimethyl-diphenyl, 4.4'-Diaminazobenzol, 4.4'-Diamino-3.3'-dinitro-diphenyl, 4-Amino-4'-nitro-azobenzol, 4-Amino-3-methoxy-2'-chlor-4'-nitro-azobenzol, 4-Amino-3.2'-dimethylazobenzol, 4-Amino-2.3'-dimethyl-azobenzol, 1-Amino-4-phenyl-azo-naphthalin, 4-Amino-4'-chlor-diphenyläther, 4.4'-Di-amino-diphenyläther, 4.4'-Diamino-diphenylsulfon, 4.4'-Diamino-diphenylthioäther, 1.1-[Bis(-p-Aminophenyl)]-cyclohexan, p-Aminophenylbenzyläther, 3- oder 4-Aminophthalsäure-benzylimid, 3- oder 4-Aminophthalsäure-cyclohexylimid, 2-(3'- oder 4'-Aminophthalyl-imido) -essigsäure-methylester, -äthylester oder -propylester, 1-Aminoanthrachinon, 1-Amino-3-chlor-anthrachinon, 1-Amino-4-chlor-anthrachinon, 1-Amino-6.7-dichlor-anthrachinon, 1.1-(bis-p-Aminophenyl)-cyclohexan, 4-Amino-2.5-dimethyl-2'.4'-dimethoxy-5'-chlor-azobenzol, 4-Amino-3.2'-dimethoxy-5-methyl-5'-chlor-azobenzol, 4-Amino-2.5-dimethyl-2'-methoxy-5'-chlor-azobenzol, 4-Amino-2-methyl-5-methoxy-2'-carboxy-azobenzol, 4-Amino-2.5-dimethoxy-azobenzol, 4-Amino-2-methyl-5-methoxy-azobenzol, 3- oder 4-Aminobenzoessäure-p-anisidid, 3- oder 4-Aminobenzoessäure-p-toluidid, 3- oder 4-Aminobenzoessäure-p-chlor-anilid, 3- oder 4-Aminobenzoessäure-m-chloranilid.

Eine Gruppe besonders wertvoller Farbstoffe entspricht der allgemeinen Formel I a



I a,

in der

A₅ eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen,

A₆ eine Carbonamid- oder Carbalkoxygruppe und

A₇ ein Wasserstoffatom, eine Methoxygruppe oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen bedeuten und

D und n die angegebene Bedeutung haben.

Bevorzugte Gruppen für R₅ sind wiederum Methyl und Propyl.

Als Carbalkoxygruppen für A₆ sind solche mit 4 bis 7 C-Atomen, also z.B. Carbopropoxy, Carbobutoxy, Carbohexoxy, Carbo-β-methoxy-äthoxy oder Carbo-γ-methoxypropoxy, bevorzugt.

Als Alkylgruppe für A₇ ist insbesondere Methyl zu nennen.

Bevorzugte Diazo- und Tetrazokomponenten leiten sich vom Benzol, Azobenzol und Diphenyl ab, d.h. bevorzugt sind Anilin-, Aminoazobenzol- und Benzidinderivate.

Bevorzugte Substituenten für alle 3 Derivatgruppen sind Methyl, Äthyl, Methoxy, Äthoxy oder Chlor. Für die Anilinderivate kommen zusätzlich noch Carbalkoxy, N-mono- und N,N-disubstituierte Carbon- oder Sulfonamidgruppen sowie Methyl- und Äthylsulfon in Betracht. Bevorzugte Carbalkoxyreste sind solche mit 2 bis 5 C-Atomen, z.B. Carbomethoxy, -äthoxy, -propoxy, -butoxy, -β-methoxyäthoxy, -β-äthoxy-äthoxy oder γ-methoxypropoxy.

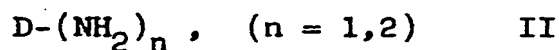
Bevorzugte Substituenten an den N-Atomen der Carbon- und Sulfonamide sind Alkylreste mit 1 bis 5 C-Atomen, die durch Hydroxy- oder Alkoxy substituiert sein können. Im einzelnen sind z.B. Methyl bis Butyl und Hydroxyäthyl, Hydroxypropyl, Methoxyäthyl, Methoxypropyl oder Äthoxyäthyl zu nennen. N-monosubstituierte Carbon- und Sulfonamide sind in der Regel bevorzugt.

Die neuen Farbstoffe sind gelb bis blau. Sie eignen sich zum Färben von Celluloseestern und Polyamidfasermaterial sowie vor allem von Polyestern. Mit einigen der neuen Farbstoffe kann man auch nickelhaltiges Polypropylen färben. Die mit den Farbstoffen erhaltenen Färbungen zeigen gute bis sehr gute Echtheitseigenschaften.

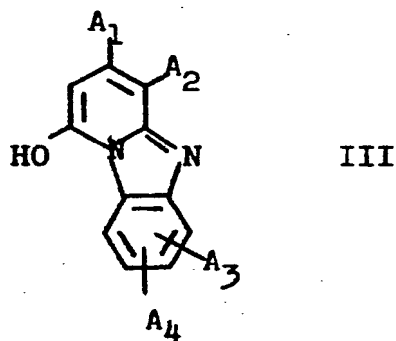
Ein Teil der neuen Farbstoffe ist in den gebräuchlichen organischen

Lösungsmitteln sehr schwer löslich bis unlöslich. Diese Farbstoffe haben ebenfalls gute Echtheiten und eignen sich als Pigmente.

Zur Herstellung der Farbstoffe der Formel I kann man Diazo- oder Tetrazoverbindungen von Aminen der allgemeinen Formel II



mit Kupplungskomponenten der allgemeinen Formel III







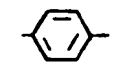
umsetzen.

Die Diazotierung oder Tetrazotierung erfolgt nach den üblichen Methoden. Die Kupplung wird ebenfalls wie üblich in wässrigem Medium, gegebenenfalls unter Zusatz von Lösungsmitteln, bei schwach saurer bis schwach alkalischer Reaktion durchgeführt.

Einige Beispiele für Kupplungskomponenten sind in der Tabelle I zusammengefaßt.

2023295


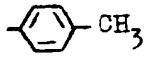


Tabelle I: Kupplungskomponenten der allgemeinen Formel III

Nr.	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄
1	-CH ₃	-CN	H	H
2	-CH ₃	-CN	-CH ₃	H
3	-CH ₃	-CONH ₂	H	H
4	-CH ₃	-CONH ₂	-CH ₃	H
5	-CH ₃	-COOC ₄ H ₉ (n)	H	-SO ₂ 
6	-CH ₃	-CN	H	H
7	-CH ₃	-COOCH ₂ CH ₂ OCH ₃	H	H
8	-CH ₃	-COOCH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃	H	H
9	-C ₃ H ₇ (n)	-CN	H	H
10	-C ₃ H ₇ (n)	-CN	-CH ₃	H
11	-C ₃ H ₇ (n)	-CONH ₂	H	H
12	-C ₃ H ₇ (n)	-CONH ₂	-CH ₃	H
13	-C ₃ H ₇ (n)	-COOCH ₂ CH ₂ OCH ₃	H	H
14	-C ₃ H ₇ (n)	-COOC ₄ H ₉ (n)	H	H
15	-C ₃ H ₇ (n)	-COOC ₃ H ₇ (n)	H	H
16		-CN	H	H
17		-CONH ₂	H	H
18		-COOC ₄ H ₉ (n)	H	H
19	 Cl	-CONH ₂	H	H

109848/1636

- 9 -

2023295

Nr.	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄
20		-COOCH ₂ CH ₂ OCH ₃	H	H
21		-CONH ₂	H	H
22	-CH ₃	-CN	H	-SO ₂ NHCH ₂ CH ₃ OCH ₃
23	-CH ₃	-CONH ₂	H	-SO ₂ NHCH ₂ CH ₂ OCH ₃
24	-CH ₃	-CONH ₂	H	-SO ₂ NHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
25	-COOC ₂ H ₅	-CN	H	H
26	-COOC ₂ H ₅	-CONH ₂	H	H
27	-COOC ₄ H ₉ (n)	-COOC ₄ H ₉ (n)	H	H
28	-COOCH ₂ CH ₂ OCH ₃	-CN	H	H
29	-COOCH ₂ CH ₂ O 	-CN	H	H
30	-COOCH ₂ CH ₂ O 	-CONH ₂	H	H
31	-COOC ₆ H ₁₃ (n)	-CN	H	H
32	-COOC ₆ H ₁₃ (n)	-CONH ₂	H	H
33	-CH ₃	-CONH ₂	-CH ₃	-SO ₂ NHC ₄ H ₉
34	-CH ₃	-CONH ₂	-CH ₃	-CH ₃
35	-CH ₃	-CONH ₂	-C ₄ H ₉ (n)	H
36	-CH ₃	-CONH ₂	-OCH ₃	H

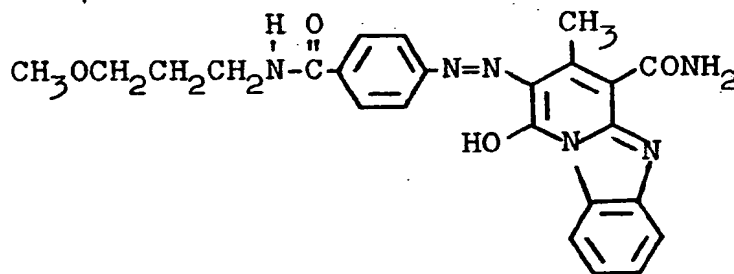
109848/1636

- 10 -

Angaben über Teile und Prozente in den folgenden Beispielen beziehen sich, sofern nicht anders vermerkt, auf das Gewicht. Die Raumteile verhalten sich zu Gewichtsteilen wie das Liter zum Kilogramm.

Beispiel 1

10,4 Teile p-Aminobenzoesäure- γ -methoxypropylamid werden mit 50 Teilen Wasser und 12 Raumteilen 30-prozentiger Salzsäure versetzt. Dann fügt man unter Rühren 150 Teile Eis und anschließend in Anteilen 15 Raumteile 23-prozentiger Natriumnitritlösung hinzu. Nach zweistündigem Rühren bei 0 bis 5°C zerstört man einen gegebenenfalls vorhandenen Überschuß an salpetriger Säure wie üblich und gibt dann das Diazoniumsalzgemisch in Anteilen in eine auf 0°C abgekühlte Lösung von 12,5 Teilen der Kupplungskomponente 3 in 400 Teilen Wasser, 5 Teilen 50-prozentiger Natronlauge und 6 Teilen Natriumcarbonat. Nach beendeter Kupplung wird der entstandene Farbstoff der Formel

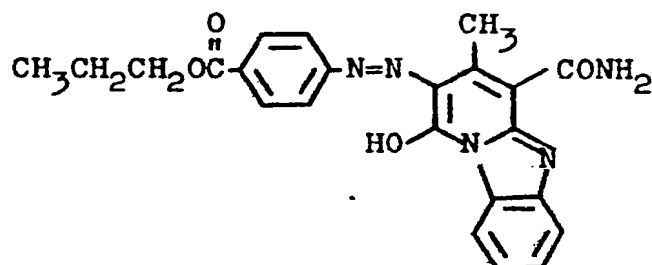


abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 70°C getrocknet. Man erhält ein rotes Pulver, das sich in Dimethylformamid mit orangefarbener Farbe löst und Polyäthylenterephthalatgewebe in orangefarbenen Tönen mit sehr guten Echtheiten färbt.

Beispiel 2

9,0 Teile p-Aminobenzoesäure-n-propylester werden in 80 Teilen Wasser und 12 Raumteilen 30-prozentiger Salzsäure gelöst. Dazu gibt man 80 Teile Eis und 15 Raumteile 23-prozentiger Natriumnitritlösung. Man rührt das Gemisch 2 Stunden bei 0 bis 5°C und zerstört dann einen gegebenenfalls vorhandenen Überschuß an salpetriger Säure wie üblich. Das Diazoniumsalzgemisch gibt man dann

in Anteilen in eine auf 0°C abgekühlte Lösung von 12,5 Teilen der Kupplungskomponente 3 in 300 Teilen Wasser, 5 Teilen 50-prozentiger Natronlauge und 5 Teilen Natriumcarbonat. Nach dem Rühren über Nacht wird der ausgefallene Farbstoff der Formel



abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 70°C getrocknet. Man erhält ein rotes Pulver, das sich in Dimethylformamid mit orange-roter Farbe löst und Polyäthylenterephthalatgewebe in orange-farbenen Tönen mit sehr guten Echtheiten färbt.

Farbe der Färbung auf Polycaprolactam: orange

Analog der angegebenen Arbeitsweise erhält man unter Verwendung von Kupplungskomponenten der Tabelle 1 und weiteren Diazokomponenten folgende Farbstoffe:

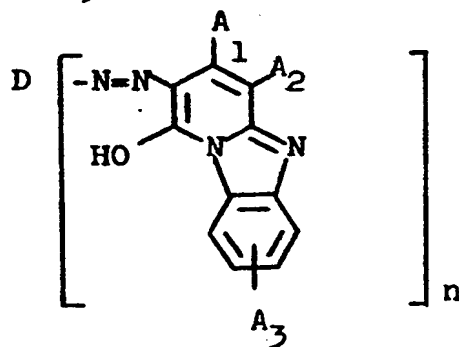


Tabelle 2

Nr.	D	A ₁	A ₂	A ₃	n	Farbton d. Färbung auf Polyester
3	<chem>C2H5OOC-c1ccc(N)cc1</chem>	-CH ₃	-CONH ₂	H	1	orange
4	<chem>C2H5OOC-c1ccc(N)cc1</chem>	-C ₃ H ₇ (n)	-CONH ₂	H [*]	1	orange
5	<chem>C4H9(n)NC(=O)-c1ccc(N)cc1</chem>	-CH ₃	-COOC ₄ H ₉ (n)	H	1	orange
6	<chem>O=C(Nc1ccc(N)cc1)OC(=O)C12CCCCCCCCC12</chem>	-CH ₃	-CONH ₂	H	1	orange
7	<chem>CONHC(CCCOC)Cc1ccc(N)cc1</chem>	-CH ₃	-CONH ₂	CH ₃	1	orange
8	<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(N)cc1C(=O)OC(C)CC</chem>	-C ₃ H ₇ (n)	-C ₃ H ₇ (n)	H	1	orange-rot
9	<chem>CC(=O)Nc1ccc(N)cc1</chem>	-CH ₃	-CH ₃	H	1	rot
10	<chem>COc1cc(N)cc(OC)c1</chem>	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	1	rot
11	<chem>COc1cc(N)cc(OC)c1</chem>	-CH ₃	-COOC ₄ H ₉ (n)	H	1	rot
12	<chem>OS(=O)(=O)c1ccc(N)cc1</chem>	-CH ₃	-COOC ₄ H ₉ (n)	H	1	orange
13	<chem>COCCCN(C)C(=O)c1ccc(N)cc1</chem>	-C ₃ H ₇ (n)	-CN	H	1	orange-schar- lachrot
14	<chem>Clc1ccc(N)cc1</chem>	-CH ₃	-CONH ₂	OCH ₃	1	orange

109840/1636

- 13 -

ORIGINAL INSPECTED

Nr.	D	A ₁	A ₂	A ₃	n	Farbton d. Färbung auf Polyester
15		-CH ₃	-COOC ₂ H ₅	H	1	orange
16		-CH ₃	-CONH ₂	H	1	orange
17		-CH ₃	-CONH ₂	C ₄ H ₉ (n)	1	orange-rot
18		-CH ₃	-CONH ₂	H	1	orange-rot
19		-CH ₃	-CONH ₂	H	1	rot
20		-CH ₃	-CONH ₂	H	1	orange
21		-CH ₃	-CONH ₂	H	1	orange
22		-C ₃ H ₇ (n)	-CONH ₂	CH ₃	1	orange
23		-CH ₃	-COOC ₄ H ₉ (n)	CH ₃	1	orange-rot
24		-CH ₃	-COOC ₄ H ₉	H	1	scharlach-rot
25			-CONH ₂	H	1	orange
26			CONH ₂	H	1	orange

109848/1636

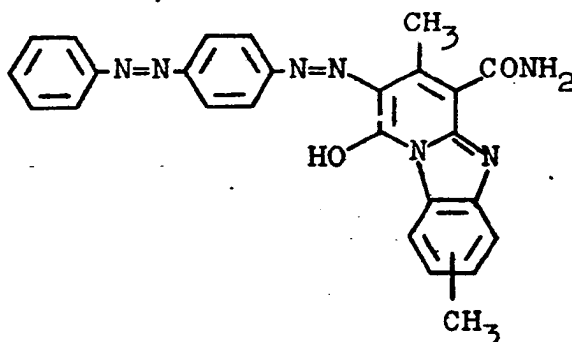
Nr.	D	A ₁	A ₂	A ₃	n	Farbton d. Färbung auf Polyester
27		-CH ₃	-CONH ₂	H	1	orange
28		-CH ₃	-COOC ₄ H ₉ (n)	H	1	orange
29		-CH ₃	-COOC ₄ H ₉	H	1	orange-rot
30		-CH ₃	-CONH ₂	H	2	orange-rot
31		-CH ₃	-CONH ₂	CH ₃	2	orange-rot
32		-C ₃ H ₇ (n)	-CONH ₂	H	2	orange-rot
33		-CH ₃	-CONH ₂	H	2	orange-rot
34		-C ₃ H ₇ (n)	-CONH ₂	H	2	orange-rot
35		-CH ₃	-CONH ₂	H	2	orange-rot
36		-CH ₃	-CONH ₂	-OCH ₃	2	rot
37		-C ₃ H ₇ (n)	-CONH ₂	H	2	rot
38		-CH ₃	-CONH ₂	CH ₃	2	rot
39		-CH ₃	-CONH ₂	H	2	blau-stichig-rot

Nr.	D	A ₁	A ₂	A ₃	n	Farbton d. Färbung auf Polyester
40		-CH ₃	-CONH ₂	CH ₃	2	rot
41		-C ₃ H ₇ (n)	-CONH ₂	H	2	blau-stichig-rot
42			-CONH ₂	H	1	orange
43			-CONH ₂	H	1	orange
44			-CN	H	1	orange-rot
45		-CH ₃	-CONH ₂	H	2	orange-rot
46		-CH ₃	-CONH ₂	H	1	rot
47		-CH ₃	-CONH ₂	H	1	orange
48	"	-CH ₃	-COOC ₄ H ₉ (n)	H	1	orange
49		-CH ₃	-CONH ₂	OC ₂ H ₅	1	orange-rot
50		-CH ₃	-CONH ₂	CH ₃	1	orange
51		-CH ₃	-CN	H	1	scharlach-rot
52	"	-CH ₃	-CONH ₂	H	1	orange-rot

Nr.	D	A ₁	A ₂	A ₃	n	Farbton d. Färbung auf Polyäthyl- terephthalat
53		-C ₃ H ₇ (n)	-CONH ₂	H	1	scharlach- rot
54		-CH ₃	-CONH ₂	-CH ₃	1	orange-rot
55	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OOC NH ₂	-CH ₃	-CONH ₂	H	1	orange
56	"	-CH ₃	-CONH ₂	-CH ₂ ₅	1	orange
57		-CH ₃	-COOCH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃	H	1	orange-rot
58		-CH ₃	-COOCH ₂ CH ₂ OCH ₃	H	1	orange
59		-CH ₃	-COOCH ₂ CH ₂ OCH ₃	H	1	orange
60		-CH ₃	-COOCH ₂ CH ₂ OCH ₃	H	1	orange-rot
61	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OOC-	-CH ₃	-CONH ₂	H	1	orange

Beispiel 62

7,8 p-Aminoazobenzol werden mehrere Stunden mit 100 Teilen Wasser und 0,15 Teilen des Umsetzungsproduktes von Oleylamin mit ungefähr 12 Mol Äthylenoxid bei Raumtemperatur verrührt. Nach Zugabe von 16 Raumteilen 30-prozentiger Salzsäure und 150 Teilen Eis wird das Gemisch bei 0°C in Anteilen mit 12 Raumteilen 23-prozentiger Natriumnitritlösung versetzt. Man rührt 2 Stunden bei 0°C bis 5°C, zerstört einen gegebenenfalls vorhandenen Überschuß an salpetriger Säure wie üblich und gibt das Diazoniumsalzgemisch in Anteilen in eine auf 0°C abgekühlte Lösung von 10,2 Teilen der Kupplungskomponente 4 in 270 Teilen Wasser, 4 Teilen 50-prozentiger Natronlauge und 8 Teilen Soda. Nach beendeter Kupplung wird der ausgefallene Farbstoff der Formel



abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 15 Teile eines dunkelroten Pulvers, das sich in Dimethylformamid mit roter Farbe löst. Farbe der Färbung auf Polyäthylenterephthalatgewebe: rotbraun.

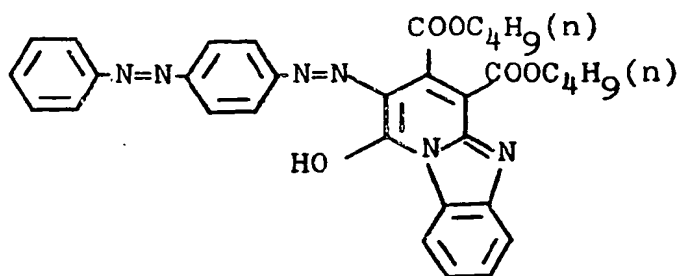
Beispiel 63

7,8 Teile p-Aminoazobenzol werden wie in Beispiel 62 angegeben diazotiert. Das Diazoniumsalzgemisch gibt man in Anteilen in eine auf 0°C abgekühlte Lösung von 16 Teilen der Kupplungskomponente 27 in 200 Teilen Dimethylformamid, 400 Teilen Eiswasser, 4 Teilen 50-prozentiger Natronlauge und 10 Teilen Natriumcarbonat. Nach beendeter Kupplung wird das Gemisch mit 10 Teilen 20-prozentiger Essigsäure versetzt und der ausgefallene Farbstoff der Formel

109848/1636

-18-

2023295



wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen bei 70°C erhält man ein rotbraunes Pulver, das sich in Dimethylformamid mit roter Farbe löst und Polyäthylenterephthalatgewebe in rotbraunen Tönen färbt.

Analog der angegebenen Arbeitsweise erhält man durch Verwendung von Kupplungskomponenten der Tabelle 1 und weiteren Diazokomponenten die in Tabelle 3 aufgeführten Farbstoffe:

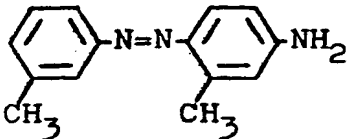
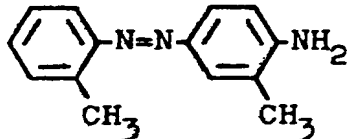
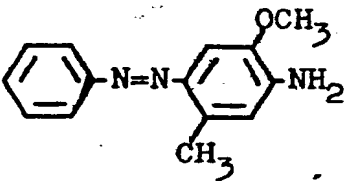

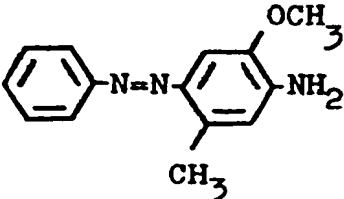
Tabelle 3

Nr.	D	A ₁	A ₂	A ₃	Farbton
64		-CH ₃	-CN	H	rot
65	"	-CH ₃	-COOC ₄ H ₉ (n)	H	rot
66	"	-CH ₃	-CONH ₂	H	rotbraun
67	"	-C ₃ H ₇ (n)	-CONH ₂	H	rotbraun
68		-CH ₃	-CN	H	rot
69	"	-CH ₃	-COOCH ₂ CH ₂ OCH ₃	H	rot

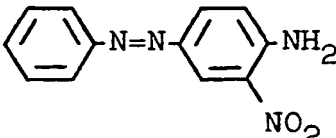
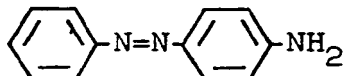
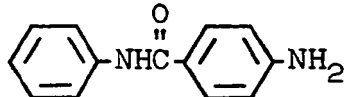

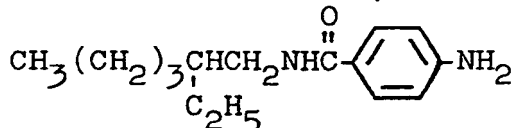
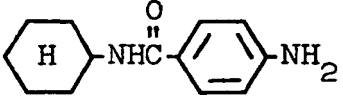
109848/1636

-19-

ORIGINAL INSPECTED

Nr.	D	A ₁	A ₂	A ₃	Farbton
70		-CH ₃	-CONH ₂	H	rotbraun
71		-COOC ₂ H ₅	-CONH ₂	H	rot
72	"	-CH ₃	-COOCH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃	H	rot
73	"	-C ₃ H ₇ (n)	-CN	H	rot
74	"	-CH ₃	-CONH ₂	CH ₃	rot
75	"	-CH ₃	-COOC ₄ H ₉ (n)	H	rot
76		-COOCH ₂ CH ₂ O- 	-CONH ₂	H	blaustichig rot
77	"	-C ₃ H ₇ (n)	-CN	H	blaustichig rot
78	"	-CH ₃	-CONH ₂	CH ₃	rot
79	"	-CH ₃	-CONH ₂	H	rot
80		-CH ₃	-COOCH ₂ CH ₂ OCH ₃	H	blaustichig rot

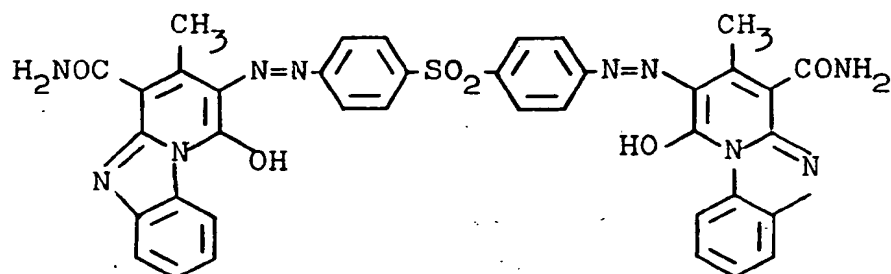
Nr.	D	A ₁	A ₂	A ₃	Farbton
81		-CH ₃	-COOC ₆ H ₁₃ (n)	H	blausti- chig rot
82		-CH ₃	-CN	H	blausti- chig rot
83	"	-CH ₃	-CONH ₂	H	"
84	"	-COO(CH ₂) ₃ OCH ₃	-CONH ₂	CH ₃	"
85	"	-CH ₃	-COOC ₄ H ₉ (n)	H	"
86	"	-CH ₃	-COO(CH ₂) ₃ OCH ₃	H	"
87		-COO(CH ₂) ₃ OCH ₃	-CN	H	rotbraun
88	"	-CONHC ₄ H ₉ (n)	-CN	H	rotbraun
89		-COO(CH ₂) ₃ OCH ₃	-CN	H	rot
90		-COOC ₄ H ₉ (n)	-COOC ₄ H ₉ (n)	H	blausti- chig rot
91	"	-COOC ₆ H ₁₃ (n)	-CN	CH ₃	blausti- chig rot

Nr.	D	A ₁	A ₂	A ₃	Farbton
92		-C ₃ H ₇ (n)	-CONH ₂	H	rot
93		-COOC ₂ H ₅	-CN	H	rot
94		-COOC ₂ H ₅		H	braun-orange
95		-COOC ₂ H ₅	-CN	H	orange-braun
96		-COO(CH ₂) ₃ OCH ₃	-CN	H	orange-braun

Beispiel 97

10,1 Teile 4.4'-Diaminodiphenylsulfon werden bei 20 bis 25°C in 50 Teile 96-prozentige Schwefelsäure eingetragen. Dann kühlt man das Gemisch auf 0 bis 5°C ab und tropft 20 Teile 41-prozentige Nitrosylschwefelsäure hinzu. Nach 30-minütigem Rühren bei 5°C gibt man das Diazoniumsalzgemisch auf 250 Teile Eis und zerstört einen gegebenenfalls vorhandenen Überschuß an salpetriger Säure wie üblich. Das Diazoniumsalzgemisch gibt man dann in Anteilen in eine auf 0°C abgekühlte Lösung von 15 Teilen der Kupplungskomponente 3 in 300 Teilen Dimethylformamid, 300 Teilen Wasser und 6 Teilen 50-prozentiger Natronlauge. Gleichzeitig setzt man 600 Teile Eis und ungefähr 100 Teile 50-prozentige Natronlauge so zu, daß der pH-Wert während der Kupplung 6,5 bis 8 und die Temperatur 0 bis 5°C beträgt.

Nach beendeter Kupplung wird der entstandene Farbstoff der Formel

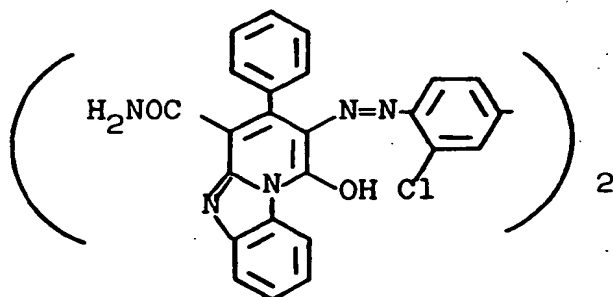


abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 70°C getrocknet. Man erhält ein rotbraunes Pulver, das sich in N-Methylpyrrolidon mit roter Farbe löst. Farbe des Pigmentaufstriches: orange-braun.

Beispiel 98

10,9 Teile 3.3'-Dichlor-4.4'-diamino-diphenyl werden mit 300 Teilen Wasser und 12 Raumteilen 30-prozentiger Salzsäure versetzt. Man erwärmt das Gemisch auf 70°C, läßt abkühlen und versetzt dann mit 100 Teilen Eis und in Anteilen mit 18 Raumteilen 23-prozentiger Natriumnitritlösung. Nach 2-stündigem Rühren bei 0 bis 5°C beseitigt man einen gegebenenfalls vorhandenen Überschuß von salpetriger Säure wie üblich. Dann gibt man das Diazoniumsalzgemisch in Anteilen in eine auf 0°C abgekühlte Lösung von 18,8 Teilen der Kupplungskomponente 17 in 600 Teilen Wasser, 300 Teilen Dimethylformamid, 6 Teilen 50-prozentige Natronlauge und 6 Teilen Natriumcarbonat.

Nach beendeter Kupplung wird der ausgefallene Farbstoff der Formel



abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Der erhaltene rote Farbstoff ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich bis unlöslich. 20 Teile des Pigmentes werden mit 80 Teilen Buch- oder

Offsetfirnis in der üblichen Weise auf dem Dreiwalzenstuhl angerieben. Die auf diese Weise hergestellte Druckfarbe gibt bei der Verarbeitung im Buchdruck und im Offsetdruck Drucke von ausgezeichnete Farbstärke, Brillanz und guter Lichteinheit.

Bei Verwendung der in den anderen Beispielen angegebenen Pigmente erhält man Druckfarben mit entsprechenden Eigenschaften.

Analog den in den Beispielen 88 und 89 angegebenen Arbeitsweisen erhält man unter Verwendung weiterer Diazokomponenten und Kupplungskomponenten die in der folgenden Tabelle 4 aufgeführten Farbstoffe.

Tabelle 4

Nr.	D	A ₁	A ₂	A ₃	Farbton
99			-CN	H	blaustichig-rot
100	"	"	-CONH ₂	H	rot
101	"	CH ₃	-CONH ₂	-SO ₂ N	rot
102		CH ₃	-CONH ₂	H	orange
103	"		-CONH ₂	H	orange
104	"		-CONH ₂	H	orange
105		"	-CONH ₂	H	violett

Nr.	D	A ₁	A ₂	A ₃	Farbton
106			-CONH ₂	H	violett
107			-CONH ₂	H	rot
108	"		-CONH ₂	H	rot
109		"	-CONH ₂	H	orange-rot
110		"	-CONH ₂	H	rot
111		"	-CONH ₂	H	rot
112		CH ₃	-CONH ₂	SO ₂ N	rot
113			-CONH ₂	H	violett
114			-CONH ₂	H	orange-braun

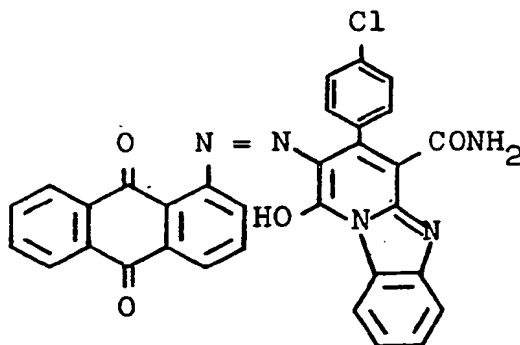
Nr.	D	A ₁	A ₂	A ₃	Farbton
115			-CONH ₂	H	orange-braun
116		-CH ₃	-CONH ₂	H	rotbraun
117	"		-CONH ₂	H	rotbraun
118	"		-CN	H	rot
119	"	-CH ₃	-CN	H	rot
120	"		-CONH ₂	H	rotbraun
121			-CONH ₂	H	gelborange

Beispiel 122

15,6 Teile 1-Aminoanthrachinon werden bei Raumtemperatur in 150 Raumteile 96-prozentiger Schwefelsäure eingetragen. Nach Abkühlen des Gemisches auf 10°C gibt man in Anteilen 22,5 Teile 40-prozentige Nitrosylschwefelsäure hinzu, rührt das Gemisch 4 Stunden bei 20 bis 30°C und gießt das Diazoniumsalzgemisch dann auf 700 Teile Eis. Einen gegebenenfalls vorhandenen Überschuß an salpetriger Säure zerstört man durch Zugabe von Harnstoff, filtriert dann das ausgefallene Diazoniumsalz ab und wäscht es mit 200 Teilen Wasser.

Das Diazoniumsalz wird mit 200 Teilen Wasser und 0,3 Teilen des Umsetzungsproduktes von Oleylamin mit ungefähr 12 Mol Äthylenoxid

bei Raumtemperatur verrührt. Dann gibt man diese Mischung in Anteilen in eine Lösung von 23,7 Teilen der Kupplungskomponente 19 in 100 Teilen Dimethylformamid 5 Teilen 50-prozentige Natronlauge, 150 Teilen Wasser und 6 Teilen Natriumcarbonat. Nach beendeter Kupplung wird der ausgefallene rote Farbstoff der Formel



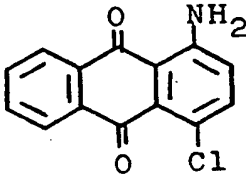
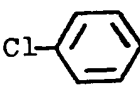
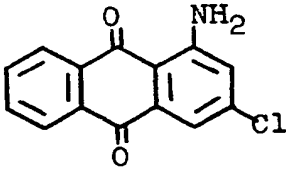
abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen bei 70°C erhält man ein rotes Pulver, das sich in heißem N-Methylpyrrolidon mit roter Farbe löst.

Farbe des Pigmentaufstriches: orange

Analog der angegebenen Arbeitsweise erhält man mit weiteren Kupplungskomponenten und Diazokomponenten folgende Farbstoffe:

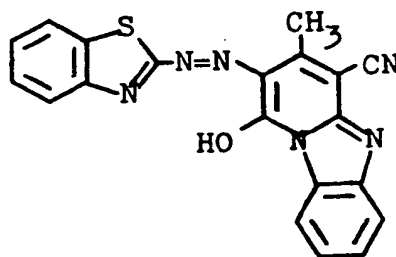
Tabelle 5

Nr.	D	A ₁	A ₂	A ₃	Farbton
123		CH ₃	CN	H	braun
124	"		CONH ₂	H	orange-braun
125		CH ₃	CN	H	rotbraun

Nr.	D	A ₁	A ₂	A ₃	Farbton
126			CN	H	rot
127		CH ₃	CN	H	rotbraun

Beispiel 128

7,5 Teile 2-Aminobenzthiazol werden bei 0 bis 5°C in 50 Teile 60-prozentige Schwefelsäure eingetragen. Nach einstündigem Rühren bei der gleichen Temperatur setzt man 18,6 Teile 41-prozentige Nitrosylschwefelsäure zu und rührt weitere 3 Stunden bei 0 bis 5°C. Einen gegebenenfalls vorhandenen Überschuß an Nitrosylschwefelsäure zerstört man dann wie üblich und gibt das Diazoniumsalzgemisch anschließend in kleinen Anteilen in eine auf 0°C abgekühlte Lösung von 11,2 Teilen der Kupplungskomponente 1 in 100 Teilen Dimethylformamid, 5 Teilen 50-prozentige Natronlauge und 350 Teilen Wasser. Während der Kupplung setzt man ungefähr 72 Teile 50-prozentige Natronlauge so zu, daß der pH-Wert des Reaktionsgemisches 6 bis 9, vorzugsweise 7 beträgt. Nach beendeter Kupplung wird der ausgefallene Farbstoff der Formel

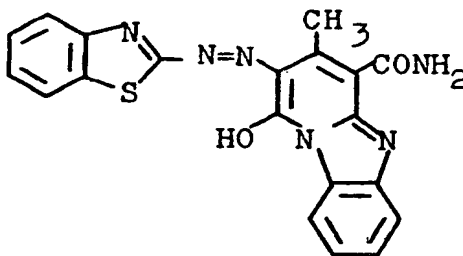


abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 70°C getrocknet. Man erhält ihn als rotes Pulver, das sich in Dimethylformamid mit

roter Farbe löst und nickelhaltiges Polypropylengewebe in blauschichtig roten Tönen färbt.

Beispiel 129

Verfährt man wie in Beispiel 128, verwendet jedoch statt 11,2 Teilen der Kupplungskomponente 11 12,5 Teile der Kupplungskomponente 3, so erhält man einen roten Farbstoff der Formel



der nickelhaltiges Polypropylengewebe färbt.

Analog der in Beispiel 128 beschriebenen Arbeitsweise erhält man mit weiteren Kupplungskomponenten und Diazokomponenten die in der folgenden Tabelle beschriebenen Farbstoffe mit ähnlichen guten Eigenschaften.

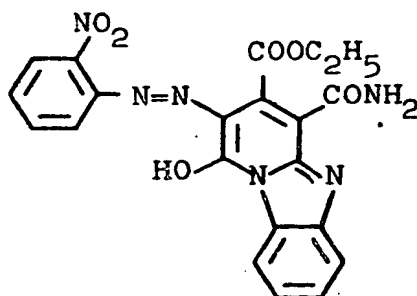
Tabelle 6

Nr.	D	A ₁	A ₂	A ₃	Farbton
130		-CH ₃	-COOC ₄ H ₉	H	bordo
131	"	-C ₃ H ₇ (n)	-CONH ₂	H	rot

Nr.	D	A ₁	A ₂	A ₃	Farbton
132		-CH ₃	-CONH ₂	H	rot
133	"	-CH ₃	-COOC ₄ H ₉ (n)	H	rot
134		-CH ₃	-CONH ₂	H	rot
135		-CH ₃	-CONH ₂	H	rot
136		-CH ₃	-CONH ₂	H	rot
137		-CH ₃	-CONH ₂	H	rot
138		-CH ₃	-CONH ₂	H	orange
139		C ₃ H ₇ (n)	-CONH ₂	H	rot
140		-CH ₃	-CONH ₂	H	orange
141		-CH ₃	-CONH ₂	H	rot

Beispiel 142

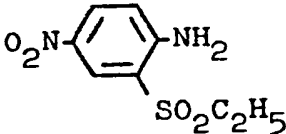
6,9 Teile 1-Amino-2-nitrobenzol werden gegebenenfalls unter Erwärmen in 13 Teilen 96-prozentiger Schwefelsäure gelöst, dann gibt man in Anteilen 15 Teile Eis hinzu, verrührt das Gemisch in 35 Teilen Wasser und 75 Teilen Eis und gibt rasch 16 Raumteile 23-prozentiger Natriumnitritlösung hinzu. Nach einstündigem Rühren bei 0 bis 5°C beseitigt man einen gegebenenfalls vorhandenen Überschuß an salpetriger Säure wie üblich und gibt das Diazoniumsalzgemisch dann in eine auf 0°C abgekühlte Lösung von 15 Teilen der Kupplungskomponente 26 in 200 Teilen Dimethylformamid, 400 Teilen Eiswasser, 4 Teilen 50-prozentiger Natronlauge und 15 Teilen Natriumcarbonat. Nach beendeter Kupplung wird das Gemisch mit 20 Teilen 10-prozentiger Salzsäure versetzt und der ausgefallene Farbstoff der Formel



abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen bei 70°C erhält man ein rotbraunes Pulver, das sich in Dimethylformamid mit roter Farbe löst und Polyäthylenterephthalatgewebe in braunen Tönen färbt.

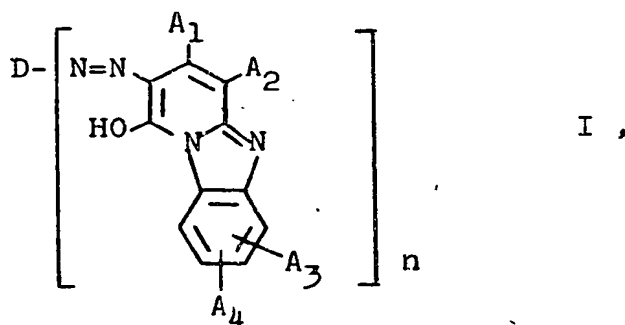
Tabelle 7

Nr.	D	A ₁	A ₂	A ₃	Farbton
143		-C ₃ H ₇ (n)	-COOC ₂ H ₅	H	orange-rot
144	"	-C ₃ H ₇ (n)	-CONH ₂	H	orange-rot

Nr.	D	A ₁	A ₂	A ₃	Farbton
145		-CH ₃	-CONH ₂	C ₄ H ₉ (n)	orange- rot
146	"	-C ₃ H ₇ (n)	-CONH ₂	-CH ₃	orange- rot

Patentansprüche

1. Wasserunlösliche Azofarbstoffe der allgemeinen Formel



in der

n die Zahl 1 oder 2

D den Rest einer aromatischen oder heteroaromatischen Diazo- oder Tetrazokomponente,

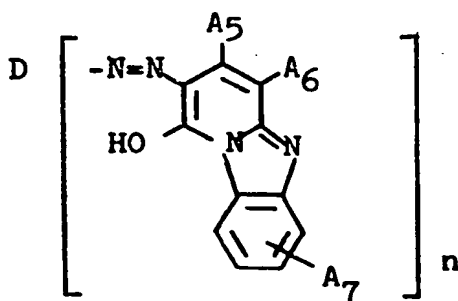
A₁ eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen, eine Phenyl-, Toly-, Methoxyphenyl-, Chlorphenyl-, Bromphenyl- oder Nitrophenylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Carbalkoxygruppe mit insgesamt 2 bis 9 C-Atomen,

A₂ eine Cyan-, Carbonamid- oder gegebenenfalls substituierte Carbalkoxygruppe mit insgesamt 2 bis 9 C-Atomen,

A₃ ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 5 C-Atomen und

A₄ ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Sulfonamidgruppe bedeuten.

2. Farbstoffe gemäß Anspruch 1 der allgemeinen Formel



in der

A₅ eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen,

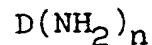
A₆ eine Carbonamid- oder Carbalkoxygruppe und

A₇ ein Wasserstoffatom, eine Methoxygruppe oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen bedeuten und

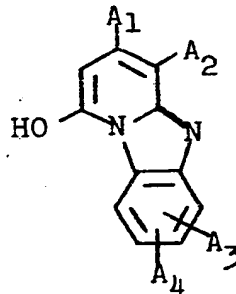
D und n die angegebene Bedeutung haben.

3. Die Verwendung der Farbstoffe gemäß Anspruch 1 oder 2 zum Färben von Textilmaterial aus Celluloseestern, Polyamiden, nickelhaltigem Polypropylen, Polyestern oder als Pigmente.

4. Ein Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Diazoverbindungen von Aminen $\text{D}(\text{NH}_2)_n$ allgemeinen Formel



mit Kupplungskomponenten der allgemeinen Formel



umsetzt.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG

[Handwritten signature]

109848/1636

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)